

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 3639877 A1

②1 Aktenzeichen: P 36 39 877.2
②2 Anmeldetag: 21. 11. 86
②3 Offenlegungstag: 26. 5. 88

Behörden Eigentum

⑤1 Int. Cl. 4:
C 07 D 401/06

C 07 D 417/08
C 07 D 403/06
C 07 D 413/06
C 07 D 405/08
C 07 D 409/06
C 07 C 149/16
A 61 K 31/395
A 01 N 43/72
A 01 N 43/48
A 01 N 43/34
C 07 D 263/32

DE 3639877 A1

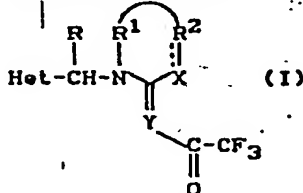
⑤1 // C07D 233:04,233:54,239:06,239:24,213:02,263:08,263:36,277:08,277:20,279:06,271:02,285:02,275:02,263:02,261:02 (A01N 43/72,57:02,47:30,47:10,37:00,29:00,63:02)

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Wolf, Hilmar, Dr., 4018 Langenfeld, DE; Abbink, Jan, Dr., 5600 Wuppertal, DE; Becker, Benedikt, Dr., 4020 Mettmann, DE; Homeyer, Bernhard, Dr., 5090 Leverkusen, DE; Stendel, Wilhelm, Dr., 5600 Wuppertal, DE; Moriya, Koichi, Tokio/Tokyo, JP

⑤4 Hetarylalkyl substituierte 5- und 6-Ringheterocyclen

Es werden neue hetarylalkylsubstituierte 5- und 6-Ringheterocyclen der Formel (I)



bereitgestellt,
in welcher
Het für gegebenenfalls einfach oder mehrfach substituier-
tes Hetaryl steht,
R für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,
X für Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder für die Gruppie-
rungen

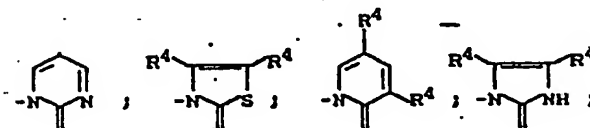
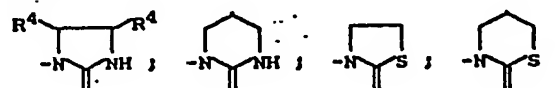


steht,
wobei
R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
Y für Stickstoff oder den Rest



steht, worin

R³ für Wasserstoff oder die Gruppierung -CO-CF₃ steht und
R¹ und R² gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoff-
atom und dem Rest X für einen heterocyclischen Rest der
Formel



R⁴ die oben angegebene Bedeutung besitzt.

Die Verbindungen (I) können nach verschiedenen im An-
meldungstext angegebenen Verfahren hergestellt werden
und besitzen eine stark ausgeprägte insektizide und akto-
parasitizide Wirksamkeit.

DE 3639877 A1

OS 36 39 877

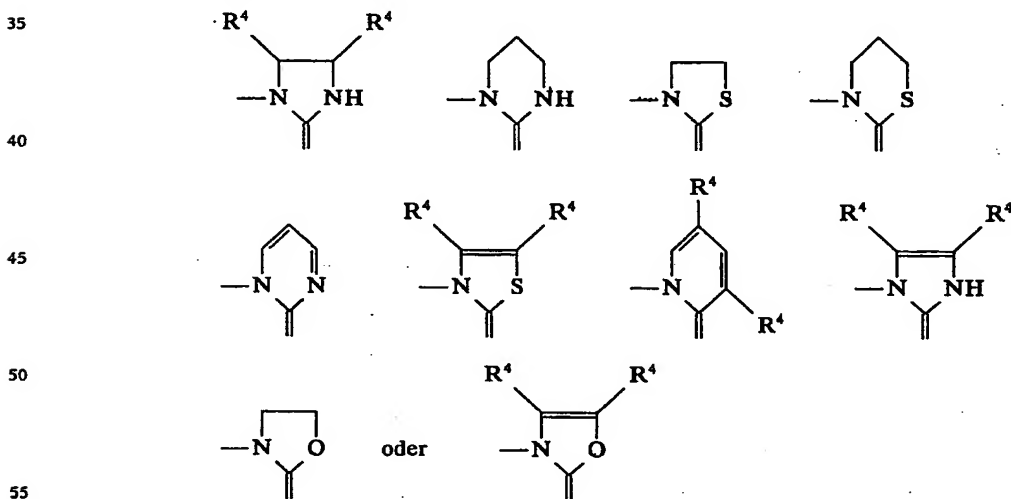
Patentansprüche

1. Trifluormethylcarbonyl-Derivate der Formel I



in welcher

- 20
- Het für gegebenenfalls einfach oder mehrfach substituiertes Hetaryl steht,
 R für Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl steht,
 X für Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder für die
- 25
- Gruppierungen NH oder —CR^4 steht,
 worin
 R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- 30
- Y für Stickstoff oder den Rest —CR^3 steht,
 worin
 R³ für Wasserstoff oder den Rest —CO—CF_3 steht und
 R¹ und R² gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoffatom und dem Rest X für einen heterocyclischen Rest der Formel

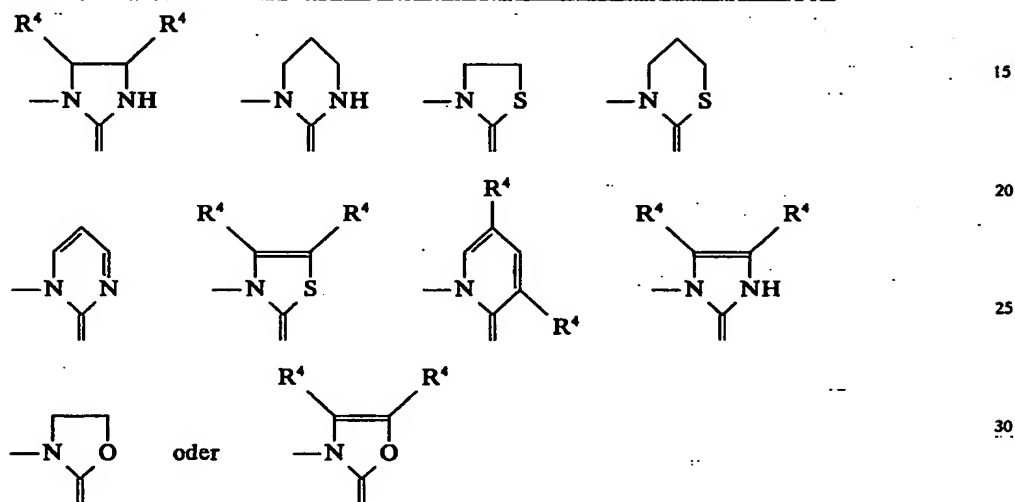


stehen, worin
 R⁴ die oben angegebene Bedeutung besitzt.

2. Trifluormethylcarbonyl-Derivate gemäß Formel (I) in Anspruch 1, in welcher

- 60
- Het für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Halogen-C₁–C₄-alkyl, Halogen-C₁–C₄-alkoxy, Halogen-C₁–C₄-alkylthio, Amino, C₁–C₄-Alkylamino oder Di-C₁–C₄-alkylamino substituiertes Furyl, Thiophenyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Pyrrolyl, 1,2,4-Triazolyl, 1,2,3-Triazolyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl und 1,3,4-Thiadiazolyl steht,
- 65
- R für Wasserstoff oder Methyl steht,

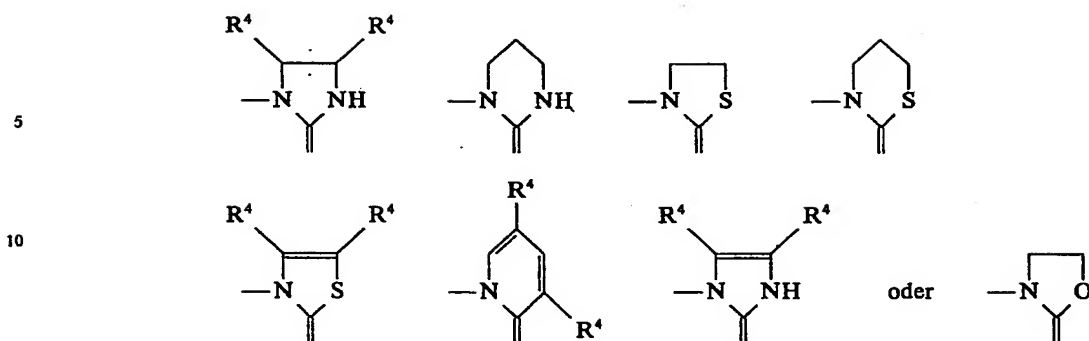
X	für Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder für die Gruppierungen	NH oder —CR ⁴ steht,	
Y	für Stickstoff oder den Rest	—CR ³ steht,	5
R ¹ und R ²	worin R ³ für Wasserstoff oder den Rest —CO—CF ₃ steht und gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoffatom und dem Rest X für einen heterocyclischen Rest der Formel		10



stehen, worin R⁴ für Wasserstoff oder C₁—C₄-Alkyl steht.

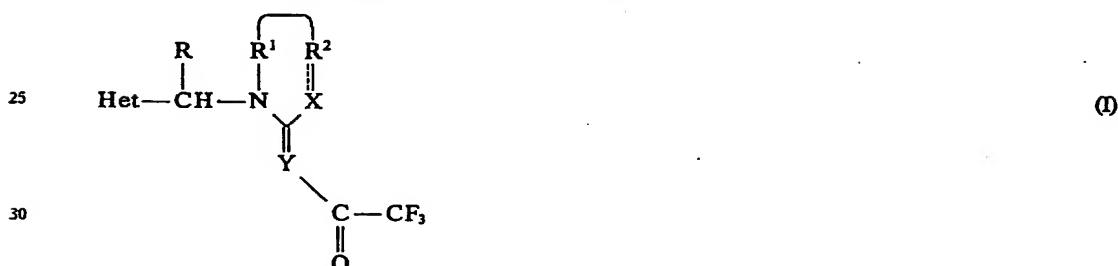
3. Trifluormethylcarbonyl-Derivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in welcher

Het	für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Dimethylamino oder Diethylamino substituiertes Thiophenyl, Pyrazolyl, 1,2,3-Triazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridyl, Isoxazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl oder 1,3,4-Thiadiazolyl steht,	40
R	für Wasserstoff steht,	
X	für Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder für die Gruppierungen	45
	NH oder —CR ⁴ steht,	
	worin R ⁴ für Wasserstoff steht,	50
Y	für Stickstoff oder den Rest	—CR ³ steht,
	worin R ³ für Wasserstoff oder den Rest —CO—CF ₃ steht und	55
R ¹ und R ²	gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoffatom und dem Rest X für einen heterocyclischen Rest der Formel	



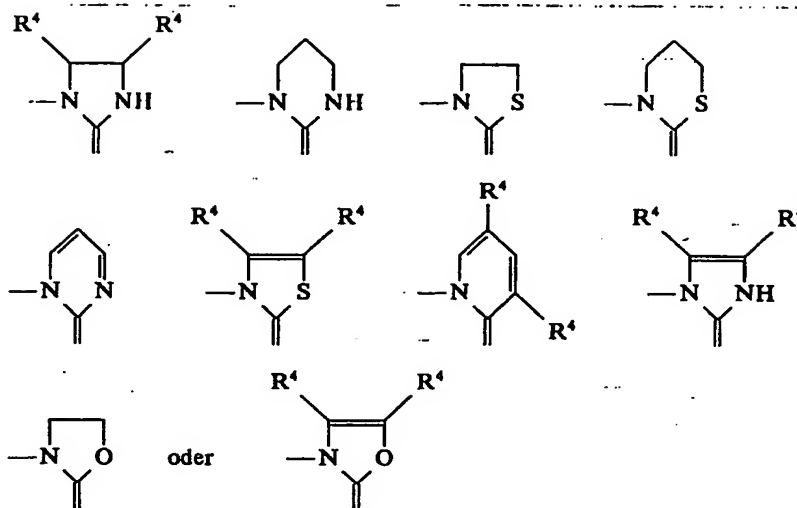
stehen,
worin
R⁴ die oben angegebene Bedeutung hat.

20 4. Verfahren zur Herstellung von Trifluormethylcarbonyl-Derivaten der Formel I



in welcher

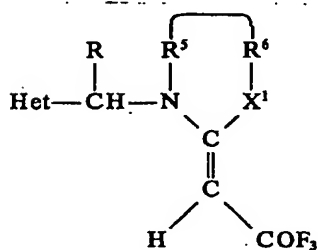
Het für gegebenenfalls einfach oder mehrfach substituiertes Hetaryl steht,
R für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,
X für Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder für die
Gruppierungen NH oder -CR⁴ steht,
Y für Stickstoff oder den Rest -CR³ steht,
worin
R³ für Wasserstoff oder den Rest -CO-CF₃ steht und
R¹ und R² gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoffatom und dem Rest X für einen heterocyclischen Rest der Formel



stehen, worin
 R^4 für Wasserstoff oder Alkyl steht,

dadurch gekennzeichnet, -

(a) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

Het und R die oben angegebene Bedeutung besitzen,
 R^5 und R^6 gemeinsam für einen gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl substituierten C_2-C_3 -Alkylrest
stehen und

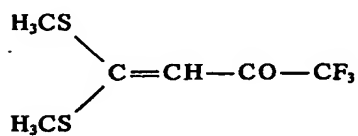
X^1 für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung $\begin{matrix} \diagup \\ NH \end{matrix}$ steht,

Hetarylmethylamine der Formel (II)



in welcher

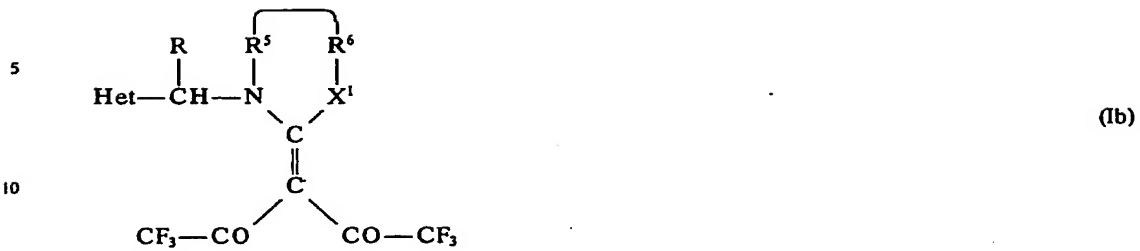
Het, R, R^5 , R^6 und X^1 die oben angegebenen Bedeutungen haben.
mit 1,1-Bismethylthio-4,4,4-trifluor-1-buten-3-on der Formel (III)



gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt, oder

OS 36 39 877

(b) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib)



15 in welcher
Het, R, R⁵, R⁶ und X¹ die oben angegebene Bedeutung haben,
Trifluormethylcarbonyl-Derivate der Formel (Ia)



30 in welcher
Het, R, R⁵, R⁶ und X¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit einem Trifluormethylcarbonsäure-Derivat der Formel (IV)

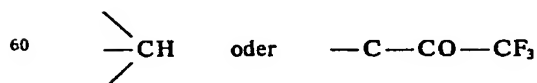


40 in welcher
Q für Fluor, Chlor oder den Rest —O—CO—CF₃ steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels umsetzt, oder

(c) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic)

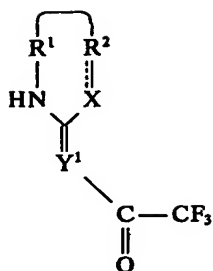


55 in welcher
Het, R, R¹, R², X die oben angegebene Bedeutung besitzen und
Y¹ für die Gruppierungen



steht,
Verbindungen der Formel (V)

65

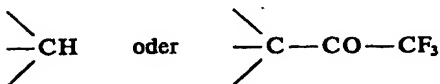


(I)

5

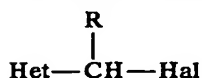
in welcher
 R^1 , R^2 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und
 Y^1 für die Gruppierung

15



20

steht, mit Halogeniden der Formel (VI)



(VI)

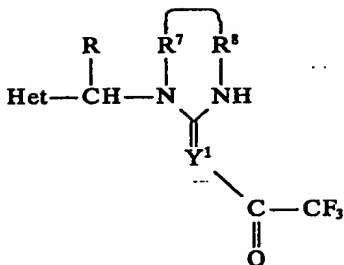
25

in welcher
 Het und R die oben angegebenen Bedeutungen haben und
 Hal für Halogen steht,
gegebenenfalls in Gegenwart einer starken Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

30

(d) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Id)

35

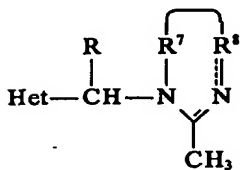


(Id)

40

in welcher
 Het , R und Y^1 die oben angegebene Bedeutung haben und
 R^7 und R^8 für einen gegebenenfalls durch $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl substituierten $\text{C}_2 - \text{C}_3$ -Alkylen- oder Alkylen-Rest
stehen,
Methyl-Derivate der Formel (VII)

50



(VII)

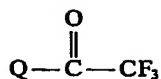
55

60

in welcher
 Het , R , R^7 und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben

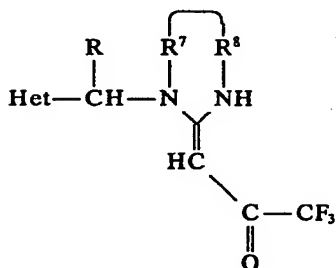
(a) mit der zweifachen molaren Menge Trifluormethylcarbonsäure-Derivat der Formel (IV)

65



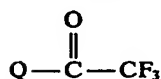
(IV)

in welcher
Q die oben angegebenen Bedeutungen hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels zu den Trifluormethylcarbonyl-Derivaten der Formel (Id- α)

(Id- α)

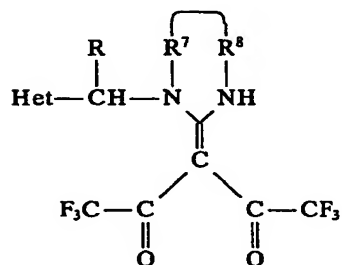
in welcher
Het, R, R⁷ und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
umsetzt, oder

(β) mit der zweifachen molaren Menge Trifluormethylcarbonsäure-Derivat der Formel (IV)



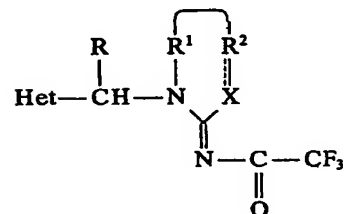
(IV)

in welcher
Q die oben angegebenen Bedeutungen hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels zu den Trifluormethylcarbonyl-Derivaten der Formel (Id- β)

(Id- β)

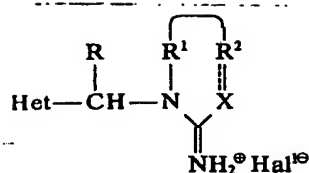
in welcher
Het, R, R⁷ und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
umsetzt, oder

(e) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ie)



(Ie)

in welcher
Het, R, R¹, R², X die oben angegebene Bedeutung haben,
Salze der Formel (VIII)

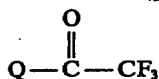


(VIII)

5

in welcher
 Het, R, R¹, R² und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und
 Hal¹ für Halogen steht,
 mit einem Trifluormethylcarbonsäure-Derivat der Formel (IV)

10



(IV)

15

in welcher
 Q die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
 mittels umgesetzt.

20

5. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Trifluormethyl-
 carbonyl-Derivat der Formel (I).

6. Insektizide und ektoparasitizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Trifluor-
 methylcarbonyl-Derivat der Formel (I).

25

7. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und/oder Ektoparasiten, dadurch gekennzeichnet, daß man
 Trifluormethylcarbonyl-Derivate der Formel (I) auf Insekten und/oder Ektoparasiten und/oder deren Le-
 bensraum einwirken läßt.

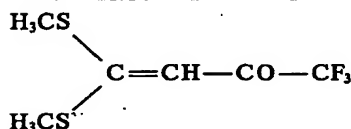
8. Verwendung von Trifluormethylcarbonyl-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von Insekten und/
 oder Ektoparasiten.

30

9. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Tri-
 fluormethylcarbonyl-Derivate der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln ver-
 mischt.

10. 1,1-Bismethylthio-4,4,4-trifluor-1-buten-3-on der Formel

35

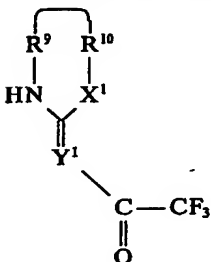


(III)

40

11. Trifluormethylcarbonyl-Derivate der Formel (Va)

45



(Va)

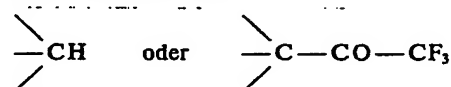
50

55

in welcher

Y¹ für die Gruppierungen

60



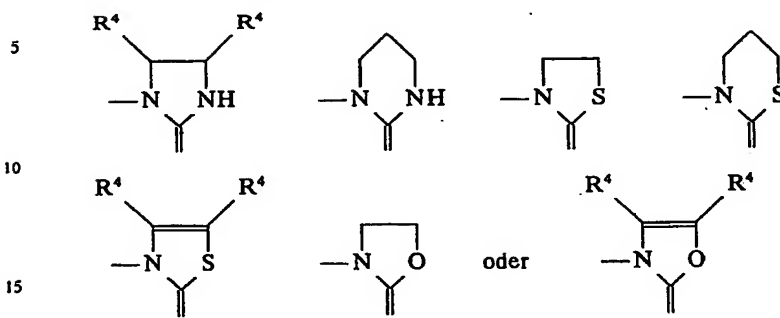
steht

65

X¹ für Sauerstoff, Schwefel oder für die Gruppierung $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ steht und

OS 36 39 877

R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoffatom und den Rest X¹ für einen Heterocyclus der Formel



stehen, worin
R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht.

12. Verbindungen der Formel (VII)



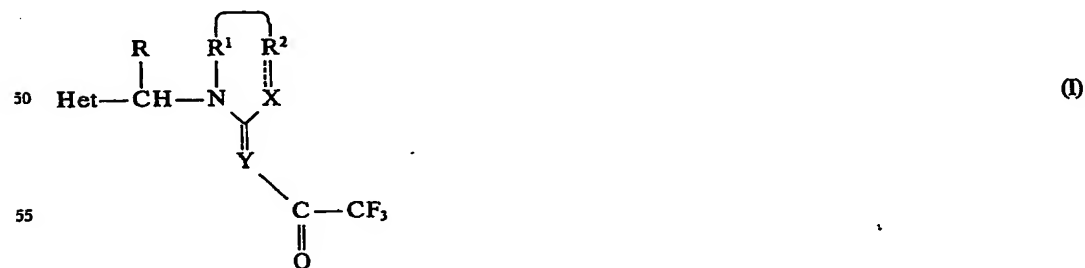
in welcher

Het für gegebenenfalls einfach oder mehrfach substituiertes Hetaryl steht,
R für Wasserstoff oder C₁—C₄-Alkyl steht,
R⁷ und R⁸ für einen gegebenenfalls durch C₁—C₄-Alkyl substituierten C₂—C₃-Alkylen- oder Alkylen-Rest stehen.

Beschreibung

40 Die vorliegende Erfindung betrifft neue hetarylalkylsubstituierte 5- und 6-Ringheterocyclen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Schädlingsbekämpfungsmitteln, insbesondere als Insektizide. Darüber hinaus besitzen die neuen Verbindungen eine stark ausgeprägte ektoparasitizide Wirksamkeit. Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Thiazine wie z. B. Tetrahydro-2-nitromethylen-2 H-1,3-thiazin insektizide Eigenschaften aufweisen (vergl. US-PS 39 93 648).

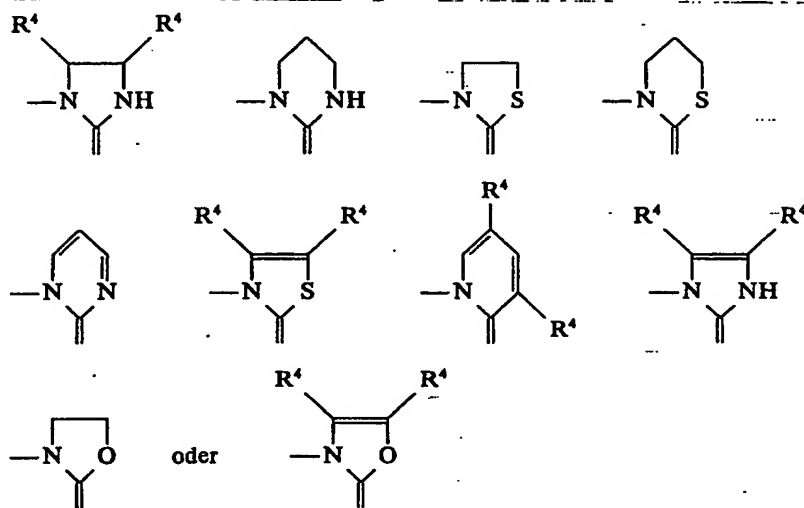
45 Es wurden nun die neuen Trifluormethylcarbonyl-Derivate der Formel (I)



in welcher

60 Het für gegebenenfalls einfach oder mehrfach substituiertes Hetaryl steht,
R für Wasserstoff oder C₁—C₄-Alkyl steht,
X für Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder für die Gruppierungen
65 NH oder CR^4 steht,
wobei

R^4 für Wasserstoff oder Alkyl steht,
 Y für Stickstoff oder den Rest $-CR^3$ steht, worin
 R^3 für Wasserstoff oder eine Gruppierung $-CO-CF_3$ steht und
 R^1 und R^2 gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoffatom und dem Rest X für einen heterocyclischen Rest der Formel



stehen, worin
 R^4 die oben angegebene Bedeutung hat,

gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Trifluormethylcarbonyl-Derivate der Formel (I) erhält, wenn man

(a) zur Darstellung von Verbindungen der Formel

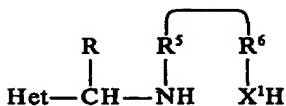


in welcher

Het und R die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,
 R^5 und R^6 gemeinsam für einen gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl substituierten C_2-C_3 -Alkylen-Rest stehen und

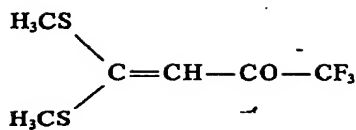
X^1 für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung NH steht,

Hetarylmethylamine der Formel (II)



in welcher

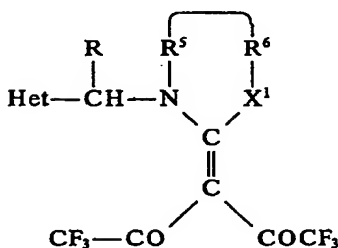
Het, R , R^5 , R^6 und X^1 die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit 1,1-Bismethylthio-4,4,4-trifluor-1-buten-3-on der Formel (III)



(III)

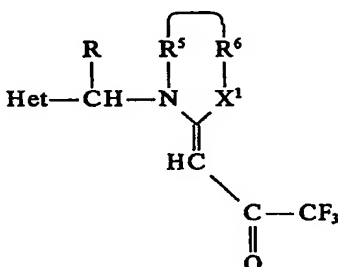
gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt, oder

(b) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib)



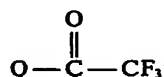
(Ib)

in welcher
Het, R, R⁵, R⁶ und X¹ die oben angegebene Bedeutung haben,
Trifluormethylcarbonyl-Derivate der Formel (Ia)



(Ia)

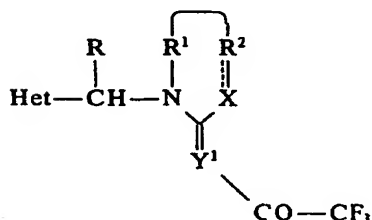
in welcher
Het, R, R⁵, R⁶ und X¹ die oben angegebene Bedeutung haben,
mit einem Trifluormethylcarbonsäure-Derivat der Formel (IV)



(IV)

in welcher
Q für Fluor, Chlor oder den Rest $-\text{O}-\text{CO}-\text{CF}_3$ steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
umsetzt, oder

(c) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic)

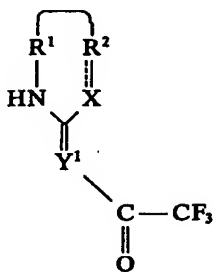


(Ic)

in welcher
Het, R, R¹, R², X die oben angegebene Bedeutung besitzen und

Y¹ für die Gruppierungen $-\text{CH}-$ oder $-\text{C}-\text{CO}-\text{CF}_3$ steht,

Verbindungen der Formel (V)

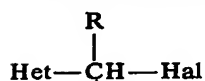


(V)

in welcher
 R^1 , R^2 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Y^1 für die Gruppierungen —CH— oder —C—CO—CF_3

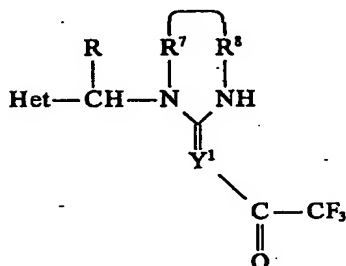
mit Halogeniden der Formel (VI)



(VI)

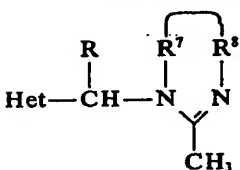
in welcher
 Het und R die oben angegebenen Bedeutungen haben und
 Hal für Halogen steht,
gegebenenfalls in Gegenwart einer starken Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
umsetzt, oder

(d) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Id)



(Id)

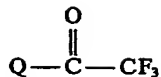
in welcher
 Het , R und Y^1 die oben angegebene Bedeutung haben und
 R^7 und R^8 für einen gegebenenfalls durch $\text{C}_1\text{—C}_4$ -Alkyl substituierten $\text{C}_2\text{—C}_3$ -Alkyl- oder Alkenyl-Rest
stehen,
Methyl-Derivate der Formel (VII)



(VII)

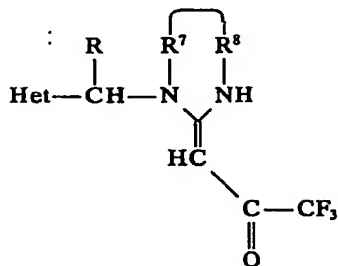
in welcher
 Het , R , R^7 und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

 α mit der zweifachen molaren Menge Trifluormethylcarbonsäure-Derivat der Formel (IV)



(IV)

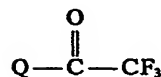
5 in welcher
Q die oben angegebenen Bedeutungen hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
zu den Trifluormethylcarbonyl-Derivaten der Formel (Id-α)



(Id-α)

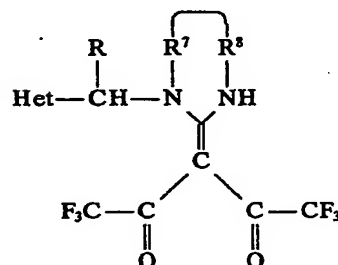
15 in welcher
Het, R, R⁷ und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
umsetzt, oder

25 β mit der dreifachen molaren Menge Trifluormethylcarbonsäure-Derivat der Formel (IV)



(IV)

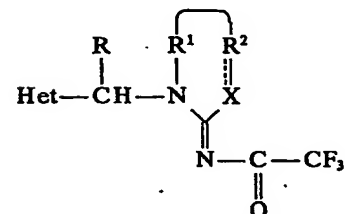
30 in welcher
Q die oben angegebenen Bedeutungen hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
35 zu den Trifluormethylcarbonyl-Derivaten der Formel (Id-β)



(Id-β)

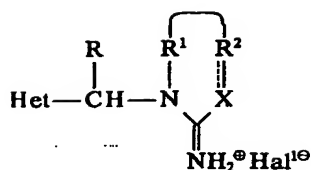
45 in welcher
50 Het, R, R⁷ und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
umsetzt, oder

(e) zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ie)



(Ie)

60 in welcher
65 Het, R, R¹, R², X die oben angegebene Bedeutung haben
Salze der Formel (VIII)

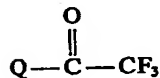


(VIII)

5

in welcher
 Het, R, R⁷ und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und
 Hal¹ für Halogen steht,
 mit einem Trifluormethylcarbonsäure-Derivat der Formel (IV)

10



(IV)

15

in welcher
 Q die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
 umgesetzt.

20

Überraschenderweise zeichnen sich die erfindungsgemäßen Trifluormethylcarbonyl-Derivate der Formel (I),
 in überragender Weise durch eine hohe Wirksamkeit als Insektizide und Ektoparasitizide aus.

Die Erfindung betrifft vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

25

Het für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy,
 C₁-C₄-Alkylthio, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkoxy, Halogen-C₁-C₄-alkylthio, Ami-
 no, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-C₁-C₄-alkylamino substituiertes Furyl, Thiophenyl, Pyrazolyl, Imi-
 dazolyl, Pyrrolyl, 1,2,4-Triazolyl, 1,2,3-Triazolyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridyl, Oxazolyl, Isoxazolyl,
 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl und 1,3,4-Thiadiazolyl
 steht,

30

R für Wasserstoff oder Methyl steht,

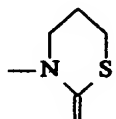
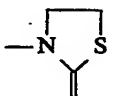
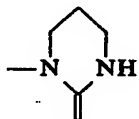
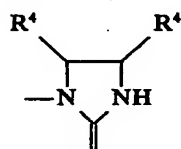
X für Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder für die Gruppierungen NH oder CR^4 steht,

35

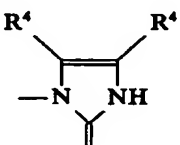
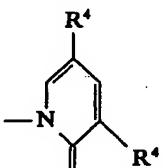
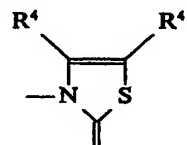
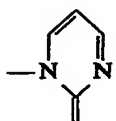
Y für Stickstoff oder den Rest CR^3 steht, worin

R³ für Wasserstoff oder eine Gruppierung $-\text{CO}-\text{CF}_3$ steht und
 R¹ und R² gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoffatom und dem Rest X für einen heterocyclischen Rest
 der Formel

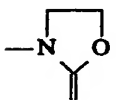
40



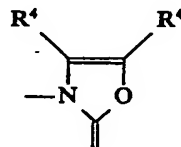
45



50



oder



55

60

stehen, worin
 R⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht.

65

Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), in welcher

OS 36 39 877

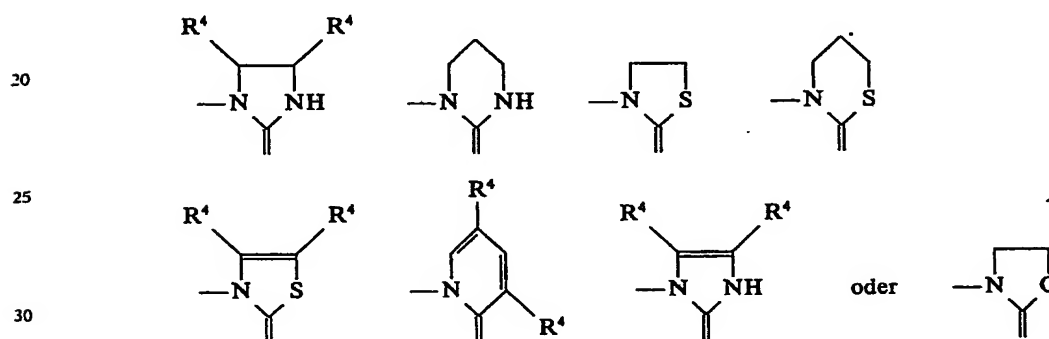
Het für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Dimethylamino oder Diethylamino substituiertes Thiophenyl, Pyrazolyl, 1,2,3-Triazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridyl, Isoxazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl oder 1,3,4-Thiadiazolyl steht,

5 R für Wasserstoff steht,
X für Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder für die Gruppierungen

10 —NH oder —CR^4 steht,

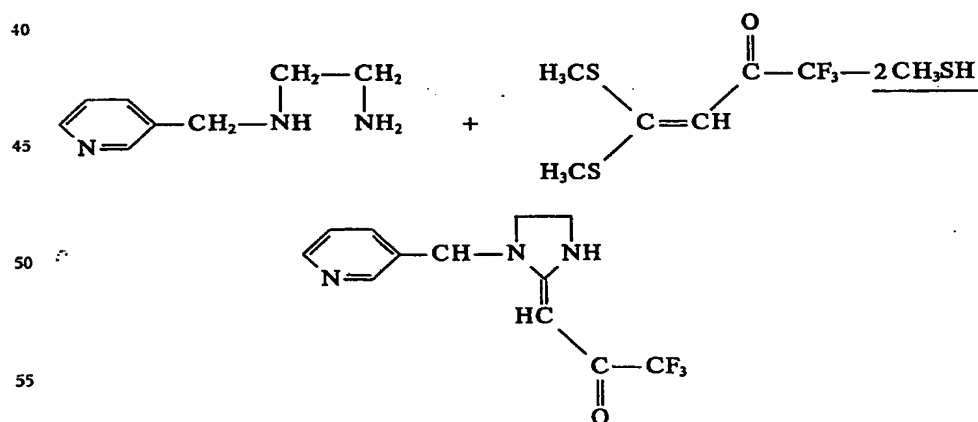
Y für Stickstoff oder den Rest —CR^3 steht, worin

15 R^1 und R^2 R^3 für Wasserstoff oder eine Gruppierung $-\text{CO}-\text{CF}_3$ steht und
gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoffatom und dem Rest X für einen heterocyclischen Rest
der Formel



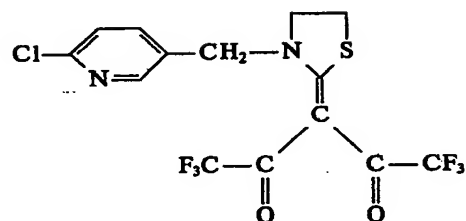
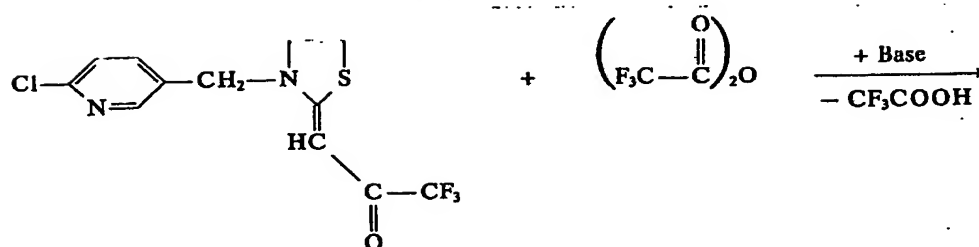
stehen, worin
R⁴ für Wasserstoff steht.

35 Verwendet man beispielsweise für das erfindungsgemäße Verfahren (a) 1,1-Bismethylthio-4,4,4-trifluor-1-buten-3-on und N-(3-Pyridyl-methyl)-N-(aminoethyl)-amin als Ausgangsstoffe, so kann die Reaktion durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

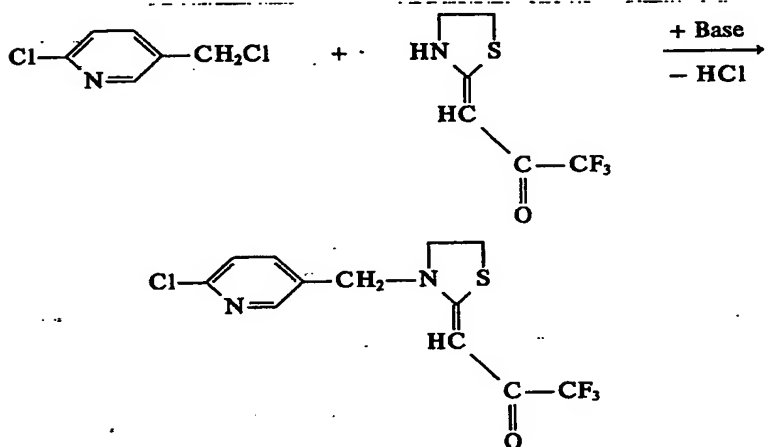


Verwendet man beispielsweise für das erfindungsgemäße Verfahren (b) 3-(6-Chlor-pyrid-3-yl)-methyl-2-(tri-
fluormethylcarbonyl-vinyl)-1,3-thiazolidin und Trifluoressigsäureanhydrid als Ausgangsstoffe, so kann die Reak-
tion durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

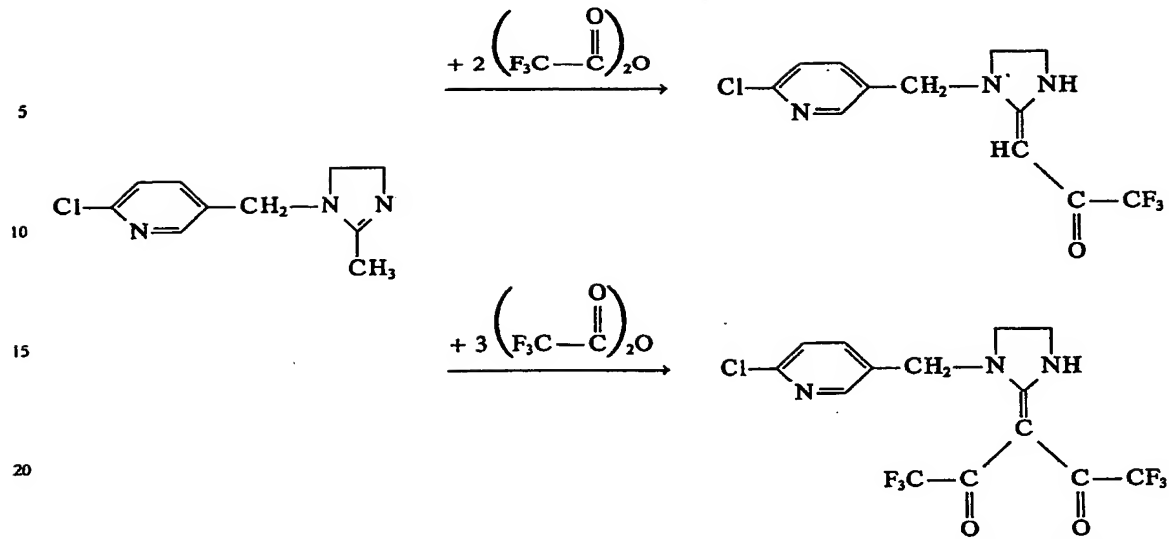
OS 36 39 877



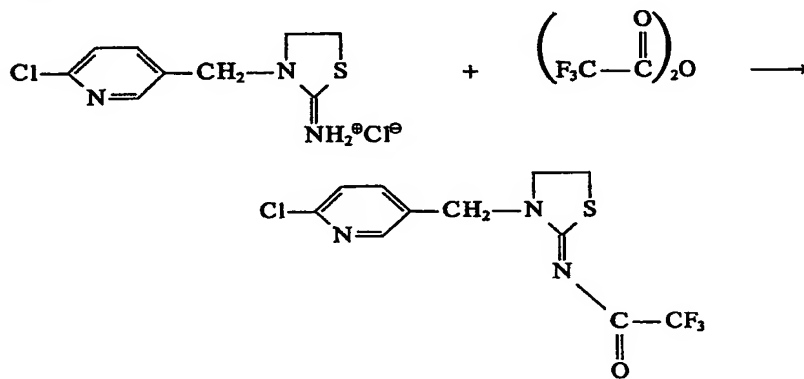
Verwendet man beispielsweise für das erfindungsgemäße Verfahren (c) 2-(Trifluormethylcarbonyl-vinyl)-1,3-thiazolidin und 2-Chlor-5-chlormethyl-pyridin als Ausgangsstoffe, so kann die Reaktion durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Verwendet man beispielsweise für das erfindungsgemäße Verfahren (d) als Ausgangsstoffe 1-(2-Chlor-pyrid-5-yl)-methyl-2-methyl-2-imidazolin und für die Verfahrensvariante (d/α) die zweifache molare Menge Trifluoressigsäureanhydrid bzw. für die Verfahrensvariante (d/β) die dreifache molare Menge Trifluoressigsäureanhydrid, so können die Reaktionen durch die folgenden Formelschemata wiedergegeben werden:



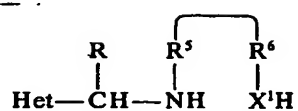
Verwendet man beispielsweise für das erfindungsgemäße Verfahren (e) 2-Amino-3-[(2-chlor-pyrid-5-yl)-methyl]-thiazoliumchlorid und Trifluoressigsäureanhydrid als Ausgangsstoffe, so kann die Reaktion durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hetaryl-methylamine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) stehen Het und R vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Substituenten genannt wurden. R⁵ und R⁶ stehen in dieser Formel gemeinsam für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₂-C₃-Alkylen-Rest, vorzugsweise für einen gegebenenfalls durch Methyl substituierten C₂-C₃-Alkylen-Rest. X¹ steht in dieser Formel (II) für Sauerstoff, Schwefel oder die

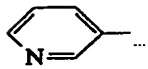
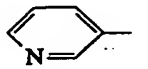
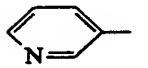
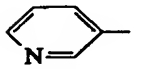
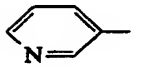
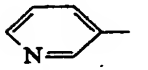
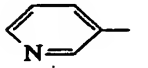
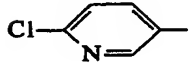
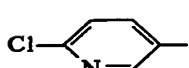
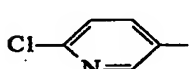
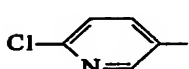
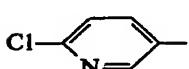
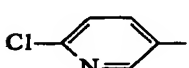
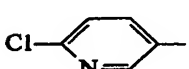
Gruppierung NH.

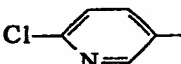
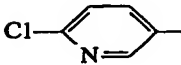
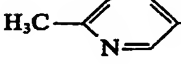
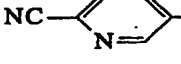
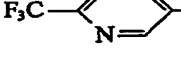
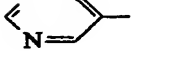
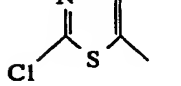
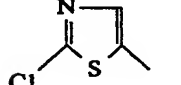
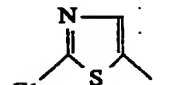
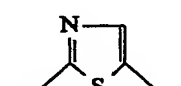
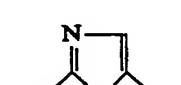

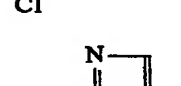
Die Verbindungen der Formel (II) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. z. B. EP-A 1 54 178, EP-A 1 63 855 und EP-A 1 92 060). Als Beispiele für die Hetaryl-methylamine der Formel (II) seien genannt:

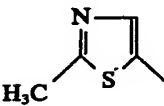
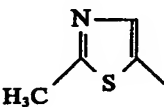
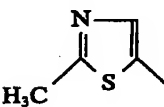
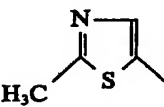
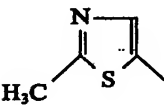
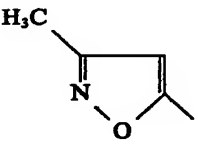
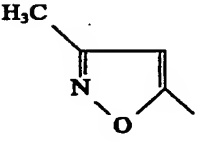
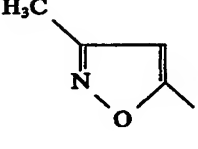
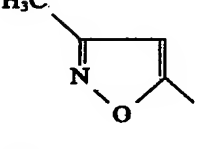
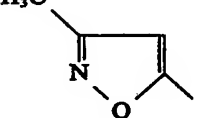


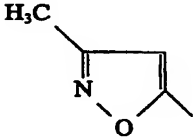
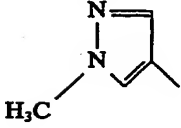
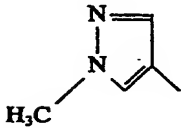
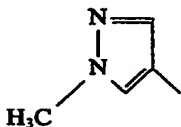
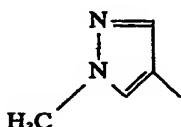
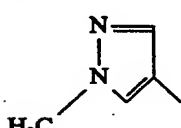
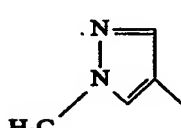



(III)










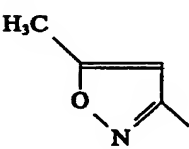
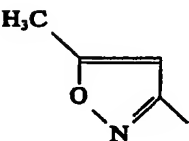
Tabelle 1

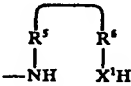
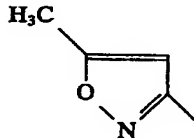
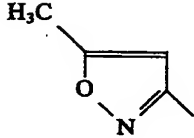
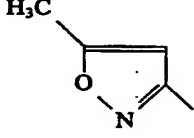
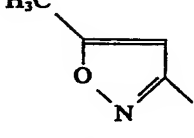
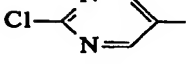
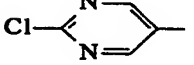
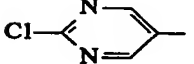
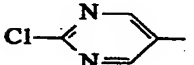
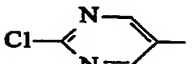
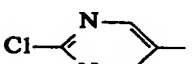
Het	R	$\overset{\text{R}^5}{\text{NH}}-\overset{\text{R}^6}{\text{X}'\text{H}}$
	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$
	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$
	CH ₃	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$
	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$
	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$
	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$
	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{NH}_2$
	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$
	CH ₃	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$
	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$
	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$
	H	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$

Het	R	$\begin{array}{c} \text{R}^5 \quad \text{R}^6 \\ \quad \\ \text{—NH—} \quad \text{X}^1\text{H} \end{array}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$
	CH ₃	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—SH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—SH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—SH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$

Het	R	$\begin{array}{c} \text{R}^5 \quad \text{R}^6 \\ \quad \\ \text{—NH—} \quad \text{X}^1\text{H} \end{array}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—SH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—SH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—SH}$

Het	R	$ \begin{array}{c} \text{R}^5 \quad \text{R}^6 \\ \quad \\ \text{---NH} \quad \text{X}^1\text{H} \end{array} $
	H	$\text{---NH---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---SH}$
	H	$\text{---NH---CH}_2\text{CH}_2\text{---NH}_2$
	H	$\text{---NH---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---NH}_2$
	H	$\text{---NH---CH}_2\text{CH}_2\text{---OH}$
	H	$\text{---NH---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---OH}$
	H	$\text{---NH---CH}_2\text{CH}_2\text{---SH}$
	H	$\text{---NH---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---SH}$
	H	$\text{---NH---CH}_2\text{CH}_2\text{---NH}_2$
	H	$\text{---NH---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---NH}_2$
	H	$\text{---NH---CH}_2\text{CH}_2\text{---OH}$

Het	R	$\begin{array}{c} \text{R}^3 \quad \text{R}^4 \\ \quad \\ \text{—NH—} \quad \text{X'H} \end{array}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—SH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—SH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—SH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—SH}$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$
	H	$\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$

Het	R	
	H	—NH—CH ₂ CH ₂ —OH
	H	—NH—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —OH
	H	—NH—CH ₂ CH ₂ —SH
	H	—NH—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —SH
	H	—NH—CH ₂ CH ₂ —NH ₂
	H	—NH—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —NH ₂
	H	—NH—CH ₂ CH ₂ —OH
	H	—NH—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —OH
	H	—NH—CH ₂ CH ₂ —SH
	H	—NH—CH ₂ CH ₂ CH ₂ —SH

Die weiterhin als Ausgangsstoff für das erfindungsgemäße Verfahren (a) zu verwendende Verbindung 1,1-Bis-methylthio-4,4,4-trifluor-1-buten-3-on der Formel (III) ist neu und Teil der vorliegenden Erfindung. Sie läßt sich auf einfache Weise herstellen, indem man 1,1,1-Trifluoraceton in Gegenwart von starken Basen, wie z. B. Natriumhydrid und in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln wie z. B. Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid mit Schwefelkohlenstoff und einem Methylierungsmittel wie z. B. Methyljodid bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C umsetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) zur Herstellung der neuen Trifluormethylcarbonyl-Derivate der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol und n-Butanol, Nitrile wie z. B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäure-triamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 180°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20°C und 160°C. Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) jeweils nach üblichen Methoden.

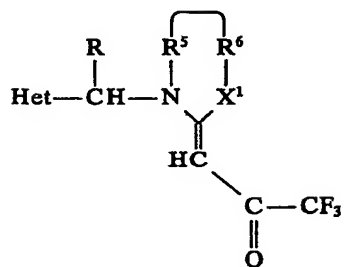
Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Trifluormethylcarbonyl-Derivate sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In dieser Formel (Ia) stehen Het, R¹ und R² vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Substituenten genannt wurden. X¹ steht in dieser Formel für Sauerstoff, Schwefel oder

die Gruppierung NH .

Die Verbindungen der Formel (Ia) sind erfindungsgemäße Verbindungen und lassen sich nach den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (c) und (d/a) herstellen.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (Ia) seien genannt:

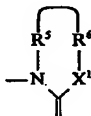
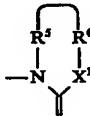
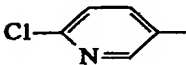
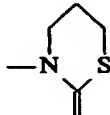
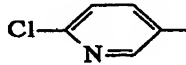
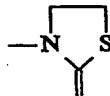
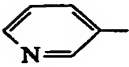
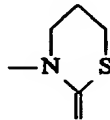

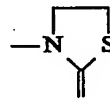
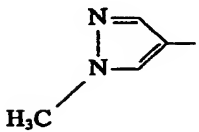
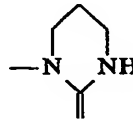
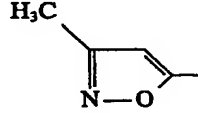
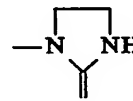
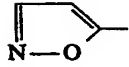
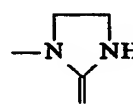
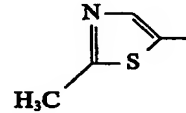
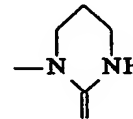
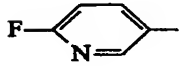
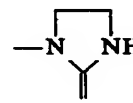
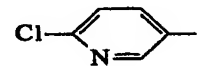
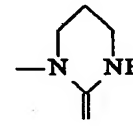
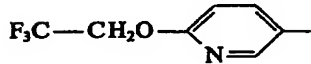
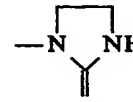
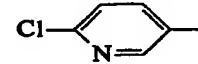
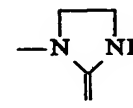
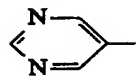
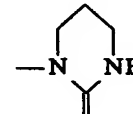
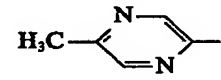
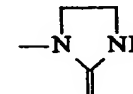
OS 36 39 877



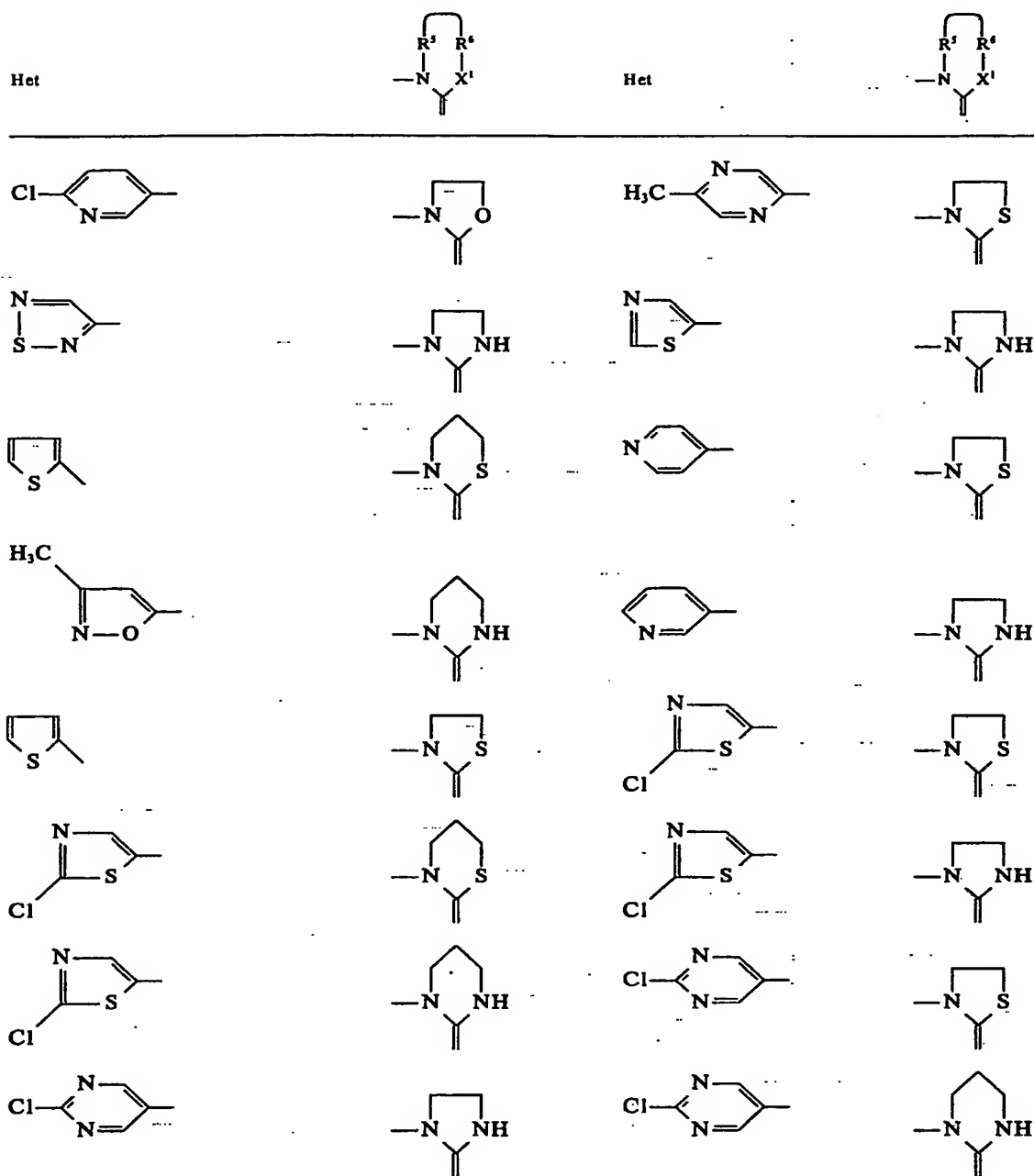
(Ia)

$$R=H, CH_3$$

Tabelle 2

Het		Het	
			
			
			
			
			
			
			

OS 36 39 877



Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (b) außerdem als Ausgangsstoffe zu verwendenden Trifluormethylcarbonyl-carbonsäure-Derivate sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) steht Q für Fluor, Chlor oder den Rest $-\text{O}-\text{CO}-\text{CF}_3$. Vorzugsweise steht Q für $-\text{O}-\text{CO}-\text{CF}_3$.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (IV) seien genannt:

5 1,1,1-Trifluoressigsäure-anhydrid, -fluorid und -chlorid.

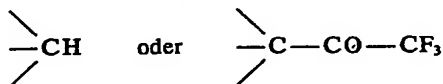
Das erfindungsgemäße Verfahren (b) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Nitril wie z. B. Acetonitril und Propionitril.

Als Säureakzeptoren können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalihydrogencarbonate wie z. B. Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat, Alkalicarbonat und Erdalkalicarbonat wie Natrium-, Kalium- und Calciumcarbonat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triethylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin, Pyridin, 1,5-Diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

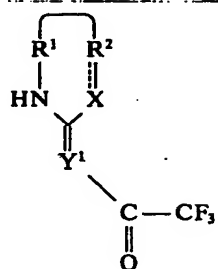
Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C , vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 40°C . Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man auf 1 Mol der Formel (Ia) 2 bis 3, vorzugsweise 2 bis 2,2 Mol Trifluormethylcarbonyl-carbonsäure-Derivat der Formel (IV) ein. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einen geeigneten Verdünnungsmittel und in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) stehen R^1 , R^2 und X vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Substituenten genannt wurden. Y^1 steht in dieser Formel für die Gruppierungen



Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (V) seien genannt:

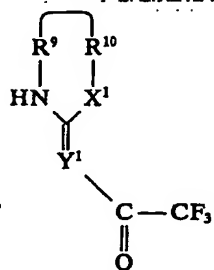


(V)

Tabelle 3

$ \begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{X} \\ \backslash \quad / \\ \text{Y}^1 \end{array} $	Y ¹	$ \begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{X} \\ \backslash \quad / \\ \text{Y}^1 \end{array} $	Y ¹
$ \begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{S} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} \end{array} $	CH	$ \begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{NH} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} \end{array} $	CH
$ \begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{S} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} - \text{COCF}_3 \end{array} $	C—COCF ₃	$ \begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{NH} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} \end{array} $	CH
$ \begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} \end{array} $	CH	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{HN} \quad \text{S} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} \end{array} $	CH
$ \begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{S} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} \end{array} $	CH	$ \begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{S} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} \end{array} $	CH
$ \begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{NH} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} - \text{COCF}_3 \end{array} $	C—COCF ₃	$ \begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{NH} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} \end{array} $	CH

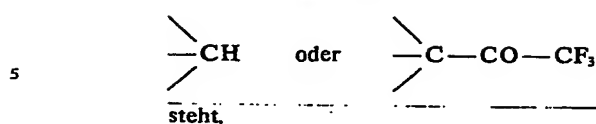
Die Verbindungen der Formel (V) sind zum Teil bekannt (vgl. US-PS 45 51 447). Neu und Teil der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen der Formel (Va)




(Va)

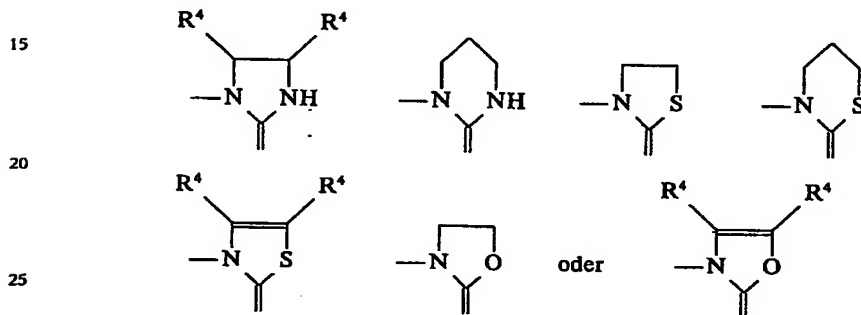
in welcher

Y¹ für die Gruppierungen



X für Sauerstoff, Schwefel oder für die Gruppierung  NH steht und

10 R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoffatom und den Rest X¹ für einen Heterocyclus der Formel



25 stehen,
worin
30 R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht.

Die neuen Verbindungen der Formel (Va) lassen sich nach bekannten Methoden herstellen, z. B. indem man Verbindungen der Formel (IX)



in welcher
R⁹, R¹⁰ und X¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
45 mit Trifluormethylcarbonsäure-Derivaten der Formel (IV)



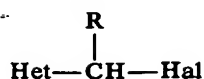
in welcher
Q die oben angegebenen Bedeutungen hat,
in Gegenwart von Säureakzeptoren, wie z. B. Triethylamin oder Pyridin und in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln, wie z. B. Dichlormethan oder Acetonitril bei Temperaturen zwischen -10°C und +40°C umgesetzt.

55 Die für die Herstellung von den Verbindungen der Formel (Va) zu verwendenden Ausgangsprodukte der Formel (IX) sind bekannte Verbindungen der organischen Chemie (vgl. z. B. J. Org. Chem. 40, 252 (1975)).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) außerdem als Ausgangsstoffe zu verwendenden Halogenide sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) stehen Het und R vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Substituenten genannt wurden. Hal steht in dieser Formel für Halogen, vorzugsweise für Chlor oder Brom.

60 Die Verbindungen der Formel (VI) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z. B. EP-A 1 92 060; EP-A 1 63 855; EP-A 1 54 178; J. Org. Chem. 34, 3547; J. Med. Chem. 14, 211-213 und 557-558 (1971); US-PS 43 32 944 und J. Het. Chem. 1979, 333-337).

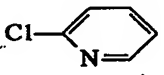
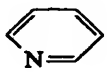
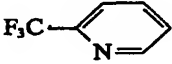

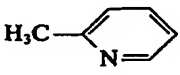
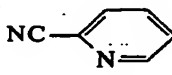
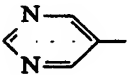
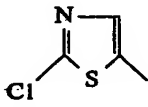
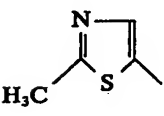
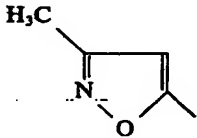

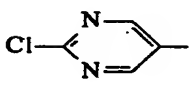
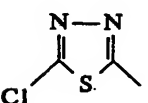
65 Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (VI) seien genannt:



Hal = Cl oder Br.

(VI)

Tabelle 4

Het	R	Het	R
	H		H
	H		H
	H		H
	H		H
	H		H
	H		H
	H		

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Nitrile wie z. B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Als Säureakzeptoren können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (c) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetallhydride wie z. B. Natrium- und Kaliumhydrid, Alkalicarbonat und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliummethylat bzw. -ethylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triethylamin, Triethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin, Pyridin, 1,5-Diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 160°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C. Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe und der Säureakzeptor im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (c) jeweils nach üblichen Methoden.


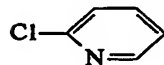
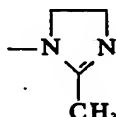
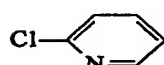
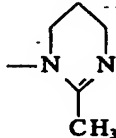
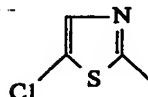
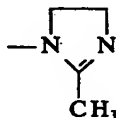
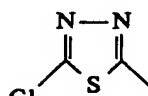
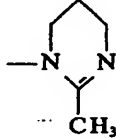
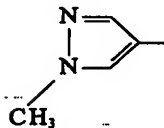
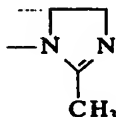
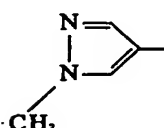
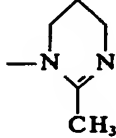
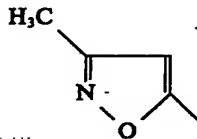
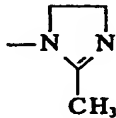
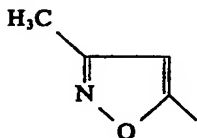
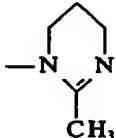
OS 36 39 877

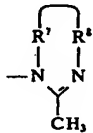
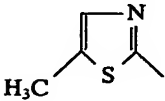
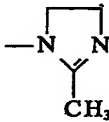
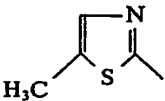
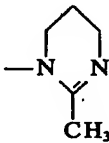
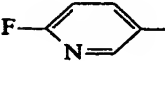
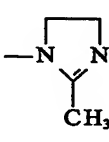
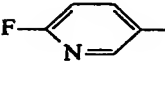
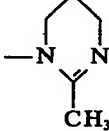
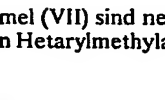
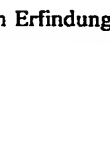
Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Methyl-Derivate sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) stehen Het und R vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Substituenten genannt wurden. R⁷ und R⁸ stehen in dieser Formel gemeinsam für einen gegebenenfalls durch C₁—C₄-Alkyl substituierten C₂—C₃-Alkylen- oder Alkenylen-Rest, vorzugsweise für einen gegebenenfalls durch Methyl substituierten C₂—C₃-Alkylen- oder Alkenylen-Rest stehen.

Als Beispiele für die Methyl-Derivate der Formel (VII) seien genannt:



Tabelle 5

Het	R	
	H	
	H	
	H	
	H	
	H	
	H	
	H	
	H	

	Het	R	
5			
10		H	
15		H	
20		H	
25		H	
30		H	
35			

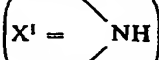
Die Verbindungen der Formel (VII) sind neu und Teil der vorliegenden Erfindung. Sie lassen sich auf einfache Weise herstellen, indem man Hetarylmethylamine der Formel (IIa)



45 in welcher
Het, R, R⁷ und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben
mit Orthoessigsäureestern der Formel (X)



55 in welcher
R^{II} für C₁–C₄-Alkyl steht,
gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie z. B. p-Toluolsulfonsäure und gegebenenfalls in Gegen-
wart von inerten Verdünnungsmitteln wie z. B. Xylol oder Toluol bei Temperaturen zwischen 20°C und 160°C
umsetzt.

60 Die Verbindungen der Formel (IIa) wurden bereits bei der Beschreibung der Verbindungen der Formel (II)
(X' = ) beschrieben.

Die Orthoessigsäureester der Formel (X) sind bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

65 Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (X) seien beispielsweise genannt:

Orthoessigsäure-trimethylester, -triethylester und -tri-n-propylester.

Die weiterhin als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren (d, Variante α und Variante β) zu
verwendenden Trifluormethylcarbonyl-Derivate der Formel (IV) wurden bereits bei der Beschreibung des

Verfahrens (b) beschrieben.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d/Variante α und β) kommen diejenigen Verdünnungsmittel und Säureakzeptoren in Frage, die bereits bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) angegeben wurden.

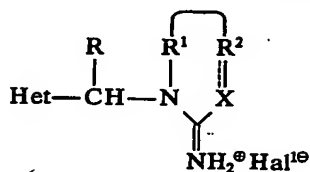
Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (d) für beide Varianten (α) und (β) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0° und 60° C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0° C und 40° C. Das erfindungsgemäße Verfahren (d/ α und d/ β) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man auf 1 Mol der Verbindung der Formel (VII), gemäß Variante (d/ α) 2 Mol der Verbindung der Formel (IV), für den Fall, daß Verbindungen der Formel (Id- α) hergestellt werden sollen. Für den Fall, daß Verbindungen der Formel (Id- β) hergestellt werden sollen, setzt man gemäß Variante (d/ β) 3 Mol der Verbindung der Formel (IV) auf 1 Mol der Verbindung der Formel (VII) ein. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte geschieht nach üblichen Methoden.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Salze sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) stehen Het, R, R¹ und R² vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Substituenten genannt wurden. Hal¹ steht in dieser Formel für Halogen, vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die Verbindungen der Formel (VIII) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. CA. 61, 652 a-e; Chem. Berichte 54, 814 (1921) und 88, 1103 (1955) und J. Chem. Soc. 1939, 1855 und Herstellungsbeispiele).

Als Beispiele für die Salze der Formel (VIII) seien genannt:

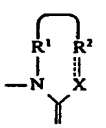
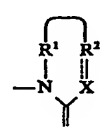
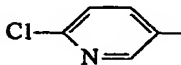
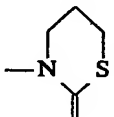
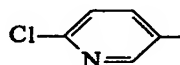
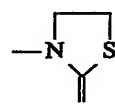
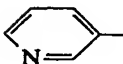
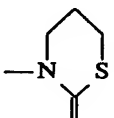
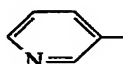
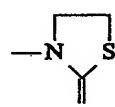
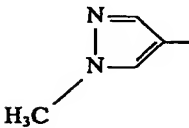
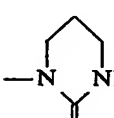
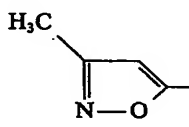
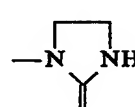
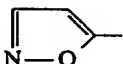
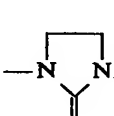
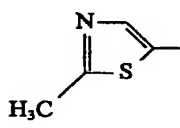
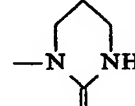
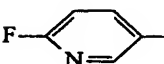
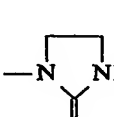
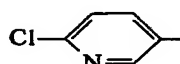
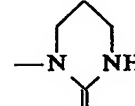
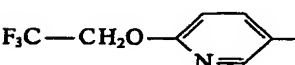
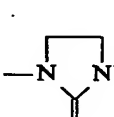
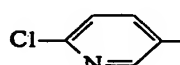
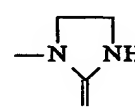
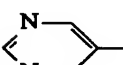
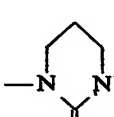
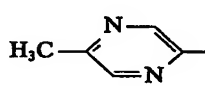
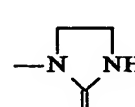
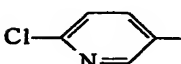
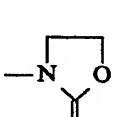
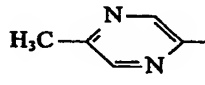
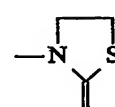
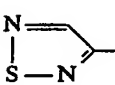
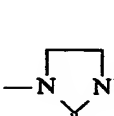
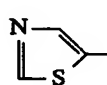
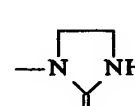

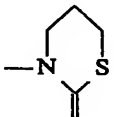
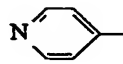
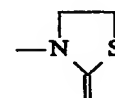


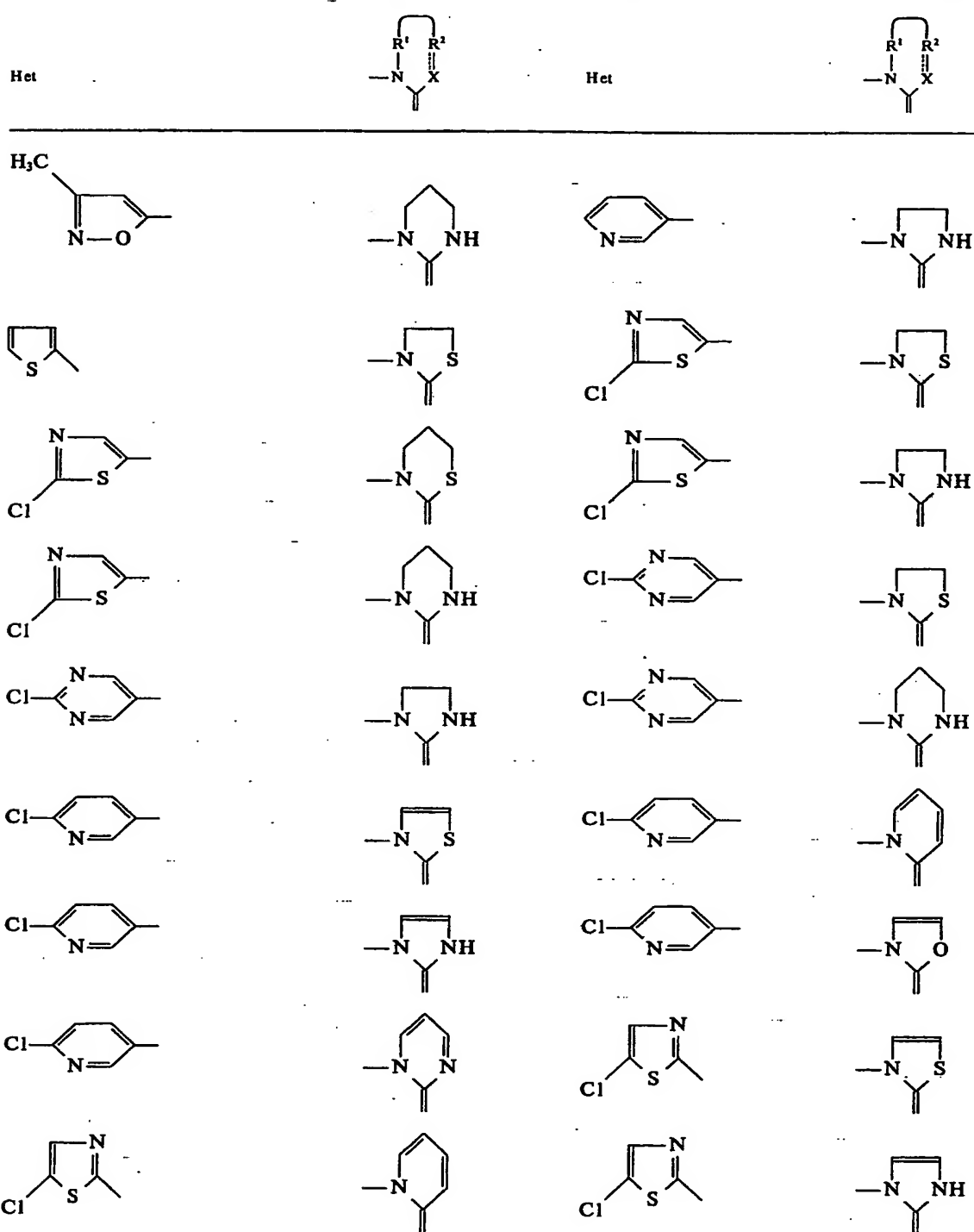
(VIII)

Hal = Cl oder Br
R = H oder CH₃

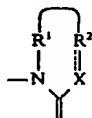
OS 36 39 877

Tabelle 6

Het		Het	
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			



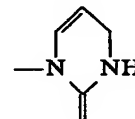
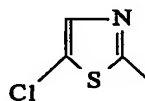
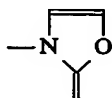
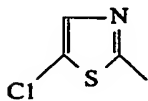
5 Het



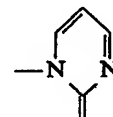
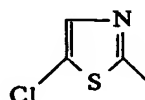
Het



10



15



20

Die weiterhin als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren (e) zu verwendende Trifluormethylcarbo-
nol-Derivate der Formel (IV) wurden bereits bei der Beschreibung des Verfahrens (b) beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren (e) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) wird vorzugs-
weise unter Verwendung von Verdünnungsmittel durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch
alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische,
gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin,
Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol
und o-Dichlorbenzol und Nitrile wie z. B. Acetonitril und Propionitril.

Als Säureakzeptoren können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (e) alle üblicherweise für derartige
Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalime-
tallhydroxide wie z. B. Natrium- und Kaliumhydroxid, Erdalkalihydroxide wie z. B. Calciumhydroxid, Alkalicar-
bonate und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliummethylat bzw. -ethylat, ferner
aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Triethylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin,
Dimethylbenzylamin, Pyridin, 1,5-Diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en
(DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (e) in einem größeren Bereich
variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise bei
Temperaturen zwischen 20°C und 80°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (e) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch
auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) setzt man auf 1 Mol der Verbindung der Formel
(VIII) 1 Mol bis 1,5 Mol, vorzugsweise 1 Mol bis 1,2 Mol der Verbindung der Formel (IV) ein. Die Aufarbeitung
der Reaktionsprodukte geschieht nach üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblüttoxizität zur Bekämp-
fung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und
Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten
sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören.

Aus der Ordnung der Isopoda z. B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. *Blaniulus guttulatus*.

50 Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z. B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z. B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z. B. *Onychiurus asseus*.

55 *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta*
migratoria migratorioides, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z. B. *Reticulitermes* spp.

60 Aus der Ordnung der Anoplura z. B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haema-*
topinus spp., *Linognathus* spp.

Aus der Ordnung der Mallophaga z. B. *Trichodectes* spp., *Damalina* spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z. B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex*
lectularius, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

65 Aus der Ordnung der Homoptera z. B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis*
gossypii, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus*
arundinis, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis*
bilobatus, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*,

Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp. Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Spodoptera exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Pinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllioides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z. B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomya spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

Aus der Ordnung der Arachnida z. B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) zeichnen sich durch eine hervorragende insektizide Wirksamkeit aus. Sie zeigen insbesondere beim Ersatz als Blattinsektizide und Bodeninsektizide eine hervorragende Wirkung gegen Zikaden, wie z. B. Nephrotettix cincticeps, gegen Käferlarven, wie z. B. Phaedon cochleariae und Blattläuse, wie z. B. Myzus persicae und Aphis fabae.

Die neuen Verbindungen sind also besonders gut für einen Einsatz zur Bekämpfung von Blattinsekten und Bodeninsekten geeignet.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -sprühen u. ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfractionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlo-

rierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u. a.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95% Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z. B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, sonstige Haustiere wie z. B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sog. Versuchstiere, wie z. B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

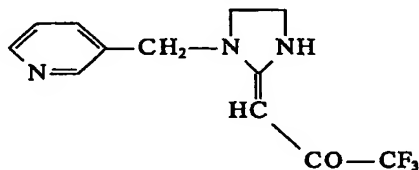
Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u. a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Sie zeigen insbesondere beim Einsatz als Ektoparasitizide eine ausgezeichnete Wirkung gegen Blowfly-larven wie z. B. *Lucilia cuprina*.

Die biologische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

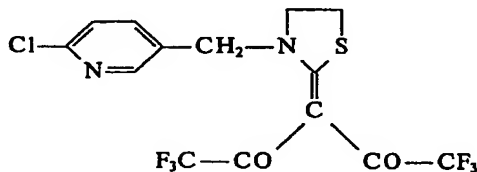


(Verfahren (a))

2,16 g (0,01 Mol) 1,1-Dimethylthio-4,4,4-trifluor-1-buten-3-on und 1,5 g (0,01 Mol) N-[(Pyrid-3-yl)-methyl]-ethylendiamin werden in 20 ml Xylol 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wird filtriert und der beim Abkühlen auskristallisierende Feststoff abgenutscht.

Man erhält so 1,7 g (63% der Theorie) 1-(Pyrid-3-yl)-methyl-2-(trifluormethylcarbonylmethylen)-imidazolidin als roter Feststoff vom Schmelzpunkt 157°C.

Beispiel 2



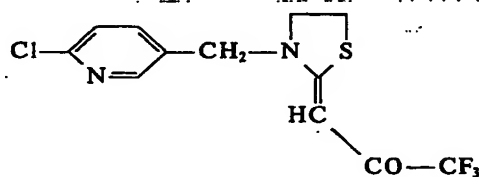
(Verfahren (b))

Zu einer Lösung von 4,8 g (0,015 Mol) 3-(6-Chlor-pyrid-3-yl)-methyl-2-(trifluormethylcarbonylmethylen)-1,3-thiazolidin und 2,4 g (0,03 Mol) Pyridin in 50 ml Dichlormethan werden bei 20°C–25°C 6,3 g (0,03 Mol) Trifluoressigsäureanhydrid zugetropft und die Mischung 15 Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand unter Rühren mit Wasser versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

OS 36 39 877

Man erhält so 5,1 g (80% der Theorie) 2-[(Di-trifluormethylcarbonyl)-methylen]-3-(6-chlor-pyrid-3-yl)-methyl-1,3-thiazolidin als beiger Feststoff vom Zersetzungspunkt 180°C.

Beispiel 3

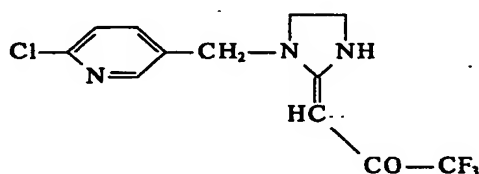


(Verfahren (c))

3,9 g (0,02 Mol) 2-Trifluormethylcarbonylmethylen-1,3-thiazolidin werden in 10 ml Tetrahydrofuran und 20 ml Dimethylformamid bei 25°C portionsweise mit 0,72 g (0,024 Mol) Natriumhydrid (80%ig in Paraffin) versetzt und 15 Minuten auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden bei 25°C 3,2 g (0,02 Mol) 2-Chlor-5-chlormethylpyridin in 20 ml Tetrahydrofuran zugegeben, 3 Stunden bei 60°C und 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird eingeeengt und der Rückstand mit Wasser verrührt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und getrocknet.

Man erhält 5,5 g (85,2% der Theorie) 3-(6-Chlor-pyrid-3-yl)-methyl-2-(trifluormethylcarbonylmethylen)-1,3-thiazolidin vom Schmelzpunkt 101°C.

Beispiel 4

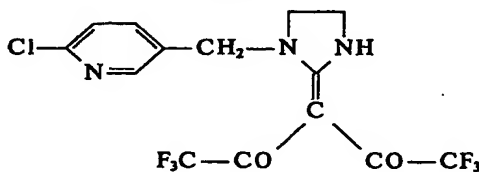


(Verfahren (d/a))

12,6 g (0,06 Mol) 1-(6-Chlor-pyrid-3-yl)-methyl-2-methyl-2-imidazolin und 9,5 g (0,12 Mol) Pyridin in 120 ml Dichlormethan werden bei 20°C tropfenweise mit 25,2 g (0,12 Mol) Trifluoressigsäureanhydrid versetzt und 4 Stunden bei 25°C gerührt. Anschließend wird eingeeengt, mit 300 ml Wasser und 15,5 g (0,18 Mol) Natriumhydrogencarbonat versetzt. Die Mischung wird nach beendeter Zugabe 3 Stunden nachgerührt und das ausgefallene Produkt abgesaugt.

Man erhält 16,4 g (89,5% der Theorie) 1-(6-Chlor-pyrid-3-yl)-methyl-2-(trifluormethylcarbonylmethylen)-imidazolidin vom Schmelzpunkt 135°C.

Beispiel 5

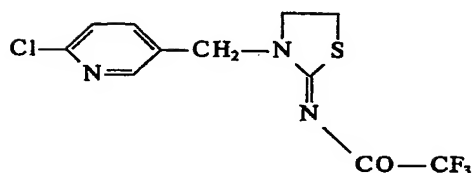


(Verfahren (d/b))

Zu einer Lösung von 2,1 g (0,01 Mol) 1-(6-Chlor-pyrid-3-yl)-methyl-2-methyl-imidazolin und 0,79 g (0,01 Mol) Pyridin in 30 ml Dichlormethan werden 25°C 6,3 g (0,03 Mol) Trifluoressigsäureanhydrid zugetropft und 15 Stunden bei 25°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt, der Rückstand mit 100 ml Wasser und portionsweise mit 5,0 g (0,06 Mol) Natriumhydrogencarbonat versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und getrocknet.

Man erhält 3,0 g (78% der Theorie) 2-[(Di-trifluormethylcarbonyl)-methylen]-3-(6-chlor-pyrid-3-yl)-methyl-imidazolidin vom Schmelzpunkt 181°C.

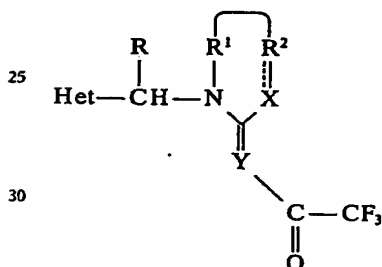
Beispiel 6



(Verfahren (e))

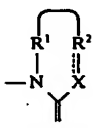
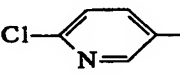
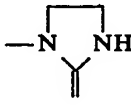
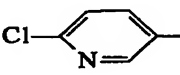
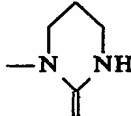
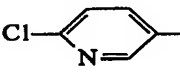
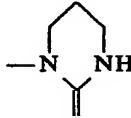

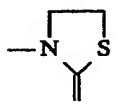
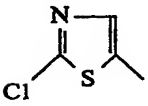
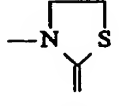
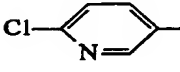
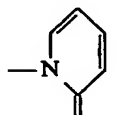
Zu einer Suspension von 2,6 g (0,01 Mol) 2-Amino-3-(6-chlor-pyrid-3-yl)-methyl-thiazoliumchlorid in 50 ml Pyridin werden bei 25°C 2,1 g (0,01 Mol) Trifluoressigsäureanhydrid zugetropft. Das Gemisch wird 24 Stunden bei 20°C gerührt und anschließend eingeeengt. Der Rückstand wird mit 50 ml Wasser versetzt, zweimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten Extrakte über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Der ölige Rückstand wird über eine Kieselgelsäule (Chloroform/Ethanol = 19 : 1) gereinigt. Man erhält 0,63 g (19,5% der Theorie) 3-(6-Chlor-pyrid-3-yl)-methyl-2-trifluormethylcarbonylimino-4-thiazolin vom Schmelzpunkt 114–117°C.

Analog Beispiel 1 bis 6 bzw. Verfahren (a) bis (e) können die folgenden Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden:

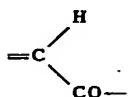


(I)

Tabelle 7

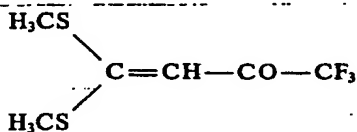
Beisp.-Nr.	Het	R		Y	Physikal. Konstante	
7		H		N	Fp. 83°C	10
8		H		CH	Fp. 154°C	15
9		H		C—CO—CF ₃	Fp. 204°C	20
10		H		CH	Fp. 87°C	25
11		H		CH	* δ = 5,79 (s)	30
12		H		N	Fp. 60–62°C	35

* Sind die δ -Werte der ¹H-NMR-Spektren, die in CDCl₃ aufgenommen wurden. Angegeben sind die chemischen Verschiebungen für die Gruppierung



Ausgangsverbindung der Formel (III)

Beispiel (III-1)



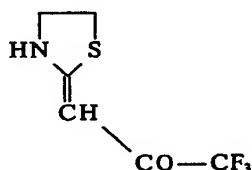
Zu einer Suspension von 2,4 g (0,1 Mol) Natriumhydrid (80%ig) in Paraffin in 100 ml wasserfreiem Dimethylformamid werden bei 5°C–10°C 5,6 g (0,05 Mol) 1,1,1-Trifluoraceton getropft. Die Mischung wird 20 Minuten ohne Kühlung gerührt und dann mit 20 ml Schwefelkohlenstoff tropfenweise versetzt. Unter Gasentwicklung färbt sich der Reaktionsansatz dunkelrot, die Innentemperatur steigt auf 45°C an. Es wird 2 Stunden bei 45°C–50°C gerührt, anschließend auf 0°C bis 5°C gekühlt und bei maximal 5°C mit 14,2 g (0,1 Mol) Iodmethan versetzt. Nach 16stündigem Rühren bei 25°C wird der Ansatz in 300 ml Eiswasser eingetragen und 2mal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel

im Vakuum verdampft und der verbleibende Rückstand mit Ether verrührt. Die Etherlösung wird zweimal mit Aktivkohle aufgekocht, filtriert, und auf ein Volumen von ca. 50 ml eingeeengt. Das Produkt kristallisiert nach Zugabe von 100 ml Petrolether aus.

Man erhält 3,2 g (29,6% der Theorie) 1,1-Bismethylthio-4,4,4-trifluor-1-buten-3-on als blaßblaue Kristalle vom Schmelzpunkt 96°C.

Ausgangsverbindung der Formel (Va)

Beispiel (Va-1)

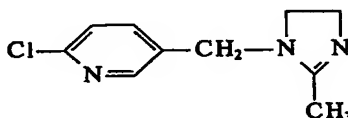


Zu einer Lösung von 6,1 g (0,06 Mol) 2-Methyl-2-thiazolin und 9,5 g (0,12 Mol) Pyridin in 60 ml Dichlormethan werden bei 20°C 25,2 g (0,12 Mol) Trifluoressigsäureanhydrid tropfenweise gegeben. Die Mischung wird 4 Stunden bei 25°C gerührt, dann das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und zum Rückstand ca. 100 ml Wasser gegeben. Unter Rühren gibt man nach und nach 15,5 g (0,18 Mol) Natriumhydrogencarbonat zu und sammelt den ausgefallenen Feststoff auf einer Nutsche.

Man erhält 9,1 g (77% der Theorie) 2-Trifluormethylcarbonylmethylen-thiazolidin als beigefarbener Feststoff vom Schmelzpunkt 127°C.

Ausgangsverbindung der Formel (VII)

Beispiel (VII-1)

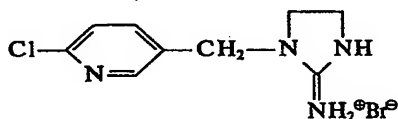


11,1 g (0,06 Mol) N-[(6-Chlor-pyrid-3-yl)-methyl]-ethylendiamin, 7,2 g (0,06 Mol) Orthoessigsäuretrimethylester und 0,1 g p-Toluolsulfonsäure in 60 ml Xylol werden 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wird filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Man erhält 11,0 g (88% der Theorie) 1-(6-Chlor-pyrid-3-yl)-methyl-2-methyl-2-imidazolin vom Siedepunkt Kp.: 110°C–115°C/202 Hektopascal.

Ausgangsverbindungen der Formel (VIII)

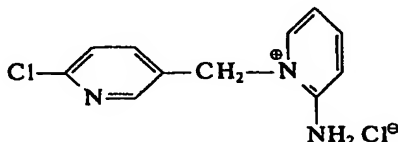
Beispiel (VIII-1)



Zu einer Lösung von 5,55 g (0,03 Mol) N-[(6-Chlor-pyrid-3-yl)-methyl]-ethylendiamin in 50 ml Methanol werden bei 20°C–25°C 3,2 g Bromcyan in 10 ml Methanol zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 2 Stunden bei 50°C gerührt dann auf 20°C abgekühlt und das ausgefallene Produkt auf einer Nutsche gesammelt.

Man erhält 7,2 g (83% der Theorie) 1-(6-Chlor-pyrid-3-yl)-methyl-2-imino-imidazolin-Hydrobromid vom Zersetzungspunkt 225°C.

Beispiel (VIII-2)

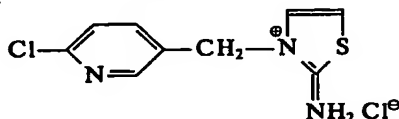


OS 36 39 877

9,6 g 2-Aminopyridin und 16,2 g 2-Chlor-5-chlormethylpyridin in 100 ml Ethanol 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen, wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Man erhält 20 g 2-Amino-1-(6-Chlor-pyrid-3-yl)-methyl-pyridiniumchlorid vom Schmelzpunkt 220° — 225° C.

Beispiel (VIII-3)

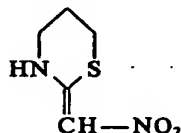


10 g 2-Aminothiazol und 16,2 g 2-Chlor-5-chlormethyl-pyridin in 100 ml Ethanol werden 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Man erhält 23 g 2-Amino-3-(6-chlor-pyrid-3-yl)-methyl-thiazoliumchlorid vom Schmelzpunkt 210° C — 215° C.

Verwendungsbeispiele

In den folgenden Verwendungsbeispielen wurde die folgende Verbindung als Vergleichssubstanz eingesetzt:



Tetrahydro-2-nitromethylen-2 H-1,3-thiazin aus US-PS 39 93 648.

Beispiel A

Nephotettix-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Grünen Reiszikade (*Nephotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele (3) und (5) bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,0001% nach 6 Tagen eine Wirkung von 90% und 100%, während die Vergleichssubstanz (A) eine Wirkung von 20% zeigt.

Tabelle B

Aphis-Test (systemische Wirkung)

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit je 20 ml Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration werden Bohnenpflanzen (*Vicia faba*), die stark von der schwarzen Bohnenlaus (*Aphis fabae*) befallen sind, angegossen, so daß die Wirkstoffzubereitung in den Boden eindringt, ohne den Sproß zu benetzen. Der Wirkstoff wird von den Wurzeln aufgenommen und in den Sproß weitergeleitet.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele (4), (5) und (8) bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,01% nach 4 Tagen eine Wirkung von 100%, während die Vergleichssubstanz (A) eine Wirkung von 50% zeigt.

OS 36 39 877

Beispiel C

Grenzkonzentrations-Test/Wurzelsystemische Wirkung

- 5 Testinsekt: Phaedon cochleariae-Larven
Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe und bepflanzt diese mit Kohl (Brassica oleracea). Der Wirkstoff kann so von den Pflanzenwurzeln aus dem Boden aufgenommen und in die Blätter transportiert werden.

Für den Nachweis des wurzelsystematischen Effektes werden nach 7 Tagen ausschließlich die Blätter mit den obengenannten Testtieren besetzt. Nach weiteren 2 Tagen erfolgt die Auswertung durch Zählen oder Schätzen der toten Tiere. Aus den Abtötungszahlen wird die wurzelsystematische Wirkung des Wirkstoffs abgeleitet. Sie ist 100%, wenn alle Testtiere abgetötet sind und 0%, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele (3) und (8) bei einer Wirkstoffkonzentration von 20 ppm eine Wirkung von 100%, während die Vergleichssubstanz (A) keine Wirkung zeigt.

Beispiel D

Grenzkonzentrations-Test/Wurzelsystemische Wirkung

- 30 Testinsekt: Myzus persicae
Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe und bepflanzt diese mit Kohl (Brassica oleracea). Der Wirkstoff kann so von den Pflanzenwurzeln aus dem Boden aufgenommen und in die Blätter transportiert werden.

Für den Nachweis des wurzelsystemischen Effektes werden nach 7 Tagen ausschließlich die Blätter mit den obengenannten Testtieren besetzt. Nach weiteren 2 Tagen erfolgt die Auswertung durch Zählen oder Schätzen der toten Tiere. Aus den Abtötungszahlen wird die wurzelsystemische Wirkung des Wirkstoffs abgeleitet. Sie ist 100%, wenn alle Testtiere abgetötet sind und 0%, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele (3), (4), (5) und (8) bei einer Wirkstoffkonzentration von 20 ppm eine Wirkung von 100%, während die Vergleichssubstanz (A) keine Wirkung zeigt.

Beispiel E

Test mit Lucilia cuprina resistent-Larven

- 55 Emulgator: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether
35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Gemisches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

Etwa 20 Lucilia cuprina res.-Larven werden in ein Teströhrchen gebracht, welches ca. 1 cm³ Pferdefleisch und 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad bestimmt.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele (4), (5), (8) und (9) bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm eine Abtötung von 100%.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)